

Oxo-6-heptyl orthophthalate plasticiser for cellulose

Patent Assignee: SOCIETE DES USINES CHIMIQUES RHONE-P

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
FR 1536425	A					196800	B

Priority Applications (Number Kind Date): FR 113402 A (19670706)**Abstract:**

FR 1536425 A

Ester plasticiser is oxo-6 heptyl orthophthalate COO(CH₂)₅COCH₃ COO(CH₂)₅COCH₃

Heptanol-1-one-6 (I) and phthalic anhydride (II) (in mole ratio (I):(II) >2) are refluxed at ca. 200 deg.C for 5 hrs. with diisopropyl benzene, without a catalyst. The product is wasted with Na₂CO₃ and vacuum distilled.

Compatible with both cellulose and vinyl polymers. Suitable for manufacture of containers, pipes, for storage and transport of hydrocarbons and oils. Plasticised materials may be produced also in form of tapes, sheets.

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 579503

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
 SERVICE
 de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 113.402

N° 1.536.425

Classif. internat. : C 07 c // C 08 b ; C 08 f

Ortho-phtalate d'oxo-6 heptyle.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC résidant en France
 (Seine).

Demandé le 6 juillet 1967, à 15^h 35^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 juillet 1968.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 33 du 16 août 1968.)

(*Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.*)

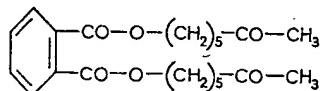
La présente invention, à la réalisation de laquelle ont participé MM. Jean-Marie BODIN et Alphonse FAURE, concerne l'ortho-phtalate d'oxo-6 heptyle et son application à la plastification de polymères cellulosiques et vinyliques.

On sait que les polymères cellulosiques ou vinyliques doivent être plastifiés pour être aptes à des emplois variés. Parmi les plastifiants les plus utilisés figurent les esters de l'acide phtalique, tels que les phtalates d'alcools inférieurs pour l'acétate de cellulose et autres polymères cellulosiques, et les phtalates d'alcools aliphatiques ou arylalcoyliques renfermant de préférence de 5 à 12 atomes de carbone pour les polymères vinyliques.

On sait, d'autre part, que la plupart des esters phtaliques connus sont assez solubles dans les huiles et dans les solvants ordinaires, en particulier dans les hydrocarbures, ce qui limite leur emploi dans la fabrication des tuyaux, récipients et tous objets en matières plastiques (chlorure de polyvinyle par exemple) destinés au transport ou au stockage de ces substances.

On a maintenant trouvé un nouvel ester phtalique, l'orthophtalate d'oxo-6 heptyle qui a la propriété d'être compatible tant avec les polymères vinyliques qu'avec les dérivés cellulosiques et de conférer à ces composés des propriétés mécaniques particulièrement intéressantes. Ce produit possède, en outre, la particularité d'être très peu soluble dans les hydrocarbures et les huiles et n'est pratiquement pas extrait par ces produits des polymères dans lesquels il est incorporé.

L'orthophtalate d'oxo-6 heptyle :



peut être obtenu par estérification, au moyen d'anhydride phtalique de l'heptanol-1 one-6.

L'heptanol-1 one-6 est un produit connu, qui a

été obtenu selon divers procédés. C'est ainsi que l'on peut le préparer [Monatshefte für Chemie 69 201 (1936)] à partir du benzoate de bromobutyle, par réaction avec le dérivé sodé de l'acetylacétate d'éthyle, suivie d'une saponification.

Selon le brevet américain n° 2.717.264, cet alcool cétonique est obtenu à partir du méthylcyclohexane, selon le processus suivant :

1^o Oxydation à l'air du méthylcyclohexane en hydroperoxyde de méthylcyclohexyle;

2^o Action de l'acide acétique ou formique sur l'hydroperoxyde de méthylcyclohexyle, qui conduit à l'acétate ou au formiate d'oxo-6 heptyle;

3^o Hydrolyse de ce dernier pour l'obtention de l'heptanol-1 one-6.

Un procédé commode de préparation de l'ortho-phtalate d'oxo-6 heptyle consiste à chauffer aux environs de 200° l'heptanol-1 one-6 et l'anhydride phtalique, dans un rapport molaire heptanolone/anhydride phtalique égal ou supérieur à 2, en présence d'un entraîneur azéotropique de l'eau formée au cours de la réaction, tel que le diisopropylbenzène. Le chauffage doit être maintenu pendant toute la durée de la réaction, c'est-à-dire pendant environ 5 heures. La réaction s'effectue de préférence en l'absence des systèmes catalytiques habituels qui peuvent nuire à la stabilité de l'heptanol-1 one-6.

Le produit obtenu est ensuite lavé au moyen d'une solution de carbonate de sodium pour éliminer le phtalate acide puis distillé sous vide.

L'orthophtalate d'oxo-6 heptyle est compatible avec l'acétate de cellulose à plus de 25 % et peut être largement utilisé avec les autres polymères cellulosiques, tels que nitro-cellulose, éthyl cellulose, benzyl cellulose; il est également compatible avec tous les polymères vinyliques.

Il possède, en outre, une grande résistance aux hydrocarbures (hexane, heptane, essence) et aux huiles et, de ce fait, peut être utilisé dans la fabrication de récipients, tuyaux, et tous objets en



matières plastiques destinés à la conservation ou au transport de ces substances.

La mise en œuvre de l'orthophthalate d'oxo-6 heptyle s'effectue selon les procédés habituels c'est-à-dire que l'on mélange à température ambiante le plastifiant et le polymère à plastifier dans un récipient approprié. Cette opération de malaxage peut se prolonger pendant quelques dizaines de minutes. Les polymères plastifiés au moyen du produit de l'invention peuvent ensuite être transformés en pellicules, feuilles, rubans, plaques selon des procédés bien connus et qui sont fonction de la nature du polymère (vinyle ou cellulosique) et de la forme physique sous laquelle il a été conditionné (poudre, émulsion...). Il est à noter que le plastifiant de l'invention se comporte très bien au thermoformage (moulage par aspiration).

Les exemples suivants illustrent l'invention :

Exemple 1. — Préparation de l'orthophthalate d'oxo-6 heptyle.

Dans un ballon de 3 l, surmonté d'une colonne azéotropic permettant la décantation de l'eau et le retour à la chaudière du diisopropylbenzène, on charge :

1 040 g (8 moles) d'heptanol-1 one-6;
296 g (2 moles) d'anhydride phtalique;
1 150 cm³ de diisopropylbenzène.

On porte le mélange à l'ébullition (205 °C) et on le maintient à cette température pendant 5 heures. Au bout de cette période, on arrête le chauffage, la réaction devenant très lente; l'acidité du milieu réactionnel correspond à 28 % de phtalate acide non estérifié.

On distille le diisopropylbenzène à 100 °C sous 25 mm de mercure, puis l'heptanol-1 one-6 en excès sous 0,5 mm de mercure. On récupère ainsi 465 g (3,6 moles) d'heptanol-1 one-6.

Le produit de la réaction est repris avec 1 150 cm³ de diisopropylbenzène neuf, lavé au moyen de 1 200 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 5 % pour éliminer le phtalate acide, puis au moyen de 500 cm³ d'eau. On effectue ensuite la distillation du diisopropylbenzène et du phtalate neutre.

On recueille ainsi 477 g d'orthophthalate d'oxo-6 heptyle (le rendement est de 63,6 % sur l'heptanol-1 one-6 et de 85 % sur l'anhydride phtalique, compte tenu du phtalate acide récupérable).

L'ester obtenu est une huile limpide légèrement jaunâtre, de densité 1,094 à 22 °C et de point d'ébullition 225 °C sous 0,1 mm de mercure.

Exemple 2. — Film d'acétate de cellulose plastifié au moyen de l'orthophthalate d'oxo-6 heptyle.

Dans un récipient muni d'un système d'agitation, on introduit : 80 g d'acétate de cellulose de titre 55 %, exprimé en acide acétique, 20 g d'orthophthalate d'oxo-6 heptyle et 500 cm³ d'acétone.

Temps d'immersion (jours)	n-Hexane						Ligroïne						Huile					
	o-phthalate d'oxo-6 heptyle			phtalate di-octyllique			o-phthalate d'oxo-6 heptyle			phtalate di-octyllique			o-phthalate d'oxo-6 heptyle			phtalate di-octyllique		
	L %	1 %	poids	L %	1 %	poids	L %	1 %	poids	L %	1 %	poids	L %	1 %	poids	L %	1 %	poids
7.....	0	0	-0,5	-5	-4	-89,4	-5	-4	-32,2	-9,5	-10	-51,4	-1	0	-1	-3	-2	-5,5
21	-1	-2	-5,8	-5	-4	-79,1	-7	-6	-44,6	-10,5	-10	-56,8	-1	0	-3,3	-3,5	-4	-8,6
29	-2	-2	-5,8	-5,5	-4	-64,2	-7	-6	-46,2	-10,5	-10	-57,5	-1	-2	-3,7	-3,5	-4	-9,7
61	-2	-2	-14,7	-5,5	-4	-63,6	-6	-7,5	-47,8	-11	-10	-60	-1,5	-2	-5,2	-4	-4	-13,1

On agite ce mélange pendant 2 heures, la température étant d'environ 35 °C. A la fin de cette période, la solution est filtrée, débullée, et coulée sur glace sous forme de film de 19/100 de mm d'épaisseur.

On découpe dans ce film des éprouvettes de 100 × 15 mm, dont on mesure le module d'élasticité à 23, 60 et 90 °C.

On mesure également la résistance à la rupture et le pourcentage d'allongement à la rupture de

ces éprouvettes au moyen d'un dynamomètre dont la mâchoire mobile se déplace à la vitesse de 52 mm/mn.

Dans le tableau ci-après sont consignés les résultats de ces différentes mesures, ainsi que des résultats obtenus avec des éprouvettes de même type, mais préparées à partir d'acétate de cellulose et de phtalate d'oxo-6 heptyle dans le rapport 70/30 au lieu de 80/20.

Mesures	Composition	Module d'élasticité kg/mm ²			Résistance à la rupture kg/mm ²	Pourcentage d'allongement à la rupture %
		à 23 °C	à 60 °C	à 90 °C		
Acétate de cellulose 80%, plastifiant 20 %		235	150	65	6,7	25
Acétate de cellulose 70%, plastifiant 30 %		155	60	20	5,2	40

Exemple 3. — Film de chlorure de polyvinyle plastifié au moyen de l'orthophthalate d'oxo-6 heptyle.

Dans un mélangeur planétaire, on charge :

65 g de chlorure de polyvinyle issu d'une polymérisation, en émulsion (viscosité de la résine, Indice AFNOR : 118-123);

35 g d'orthophthalate d'oxo-6 heptyle;
1,5 g de stéarate de plomb neutre.

On agite pendant 30 minutes, l'opération s'effectuant à température ambiante (25 °C environ).

Au bout de cette période, on recueille une poudre blanche qui est laminée en feuilles de 20/100 de mm ($\pm 2/100$), sur un mélangeur à 2 cylindres portés à une température de 140-145°; cette opération de laminage dure environ 5 mn.

On découpe alors dans le film plastifié des éprouvettes de 100 × 15 mm.

La résistance à la rupture de ces éprouvettes, mesurée selon la norme ASTM 1457 (vitesse de déplacement de la mâchoire mobile du dynamomètre 52 mm/mn), et le pourcentage d'allongement à la rupture sont respectivement : 1,7 kg/mm² et 205 %.

A titre de comparaison, des éprouvettes de mêmes dimensions à base du même chlorure de polyvinyle mais plastifié au moyen de l'orthophthalate dioctylique (dans le même rapport chlorure de polyvinyle/plastifiant) ont une résistance à la rupture de 0,93 kg/mm² et un pourcentage d'allongement à la rupture de 146 %.

Les éprouvettes plastifiées au moyen de l'orthophthalate d'oxo-6 heptyle conservent une bonne souplesse à — 10 °C; la perte de poids en atmosphère à 55 °C est de 0 % au bout de 24 heures, 0,6 % au bout de 12 jours et 0,7 % au bout de

30 jours; à l'air ambiant, on observe une augmentation de poids de 0,04 % au bout d'un mois et 0,03 % au bout de 2 mois.

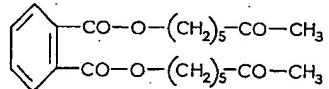
Exemple 4. — Des éprouvettes moulées de 25 × 100 × 1 mm, préparées à partir des chlorures de polyvinyle plastifiés de l'exemple 3 sont immergées à 25° dans le n-hexane, la ligroïne ou l'huile. Dans le tableau ci-après sont consignées les variations de poids, ramenées en pourcentage de plastifiant extrait et les variations dimensionnelles des éprouvettes (longueur L et largeur l) exprimées en pourcentage de la longueur initiale après immersion de 7, 21, 29 et 61 jours (l'huile expérimentée est une huile minérale dont les caractéristiques sont les suivantes :

Densité à 15 °C	0,868
Point éclair	202 °C
Viscosité Engler à 20 °C.....	11,2)

(Voir tableau page 2)

RÉSUMÉ

1^o A titre de produit industriel nouveau, l'orthophthalate d'oxo-6 heptyle, de formule :



2^o Polymères résistant aux hydrocarbures et aux huiles, plastifiés au moyen du produit selon 1^o.

3^o Application du produit selon 1^o à la plastification de polymères cellulaires ou vinyliques.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES
RHÔNE-POULENC